

51

Int. Cl. 2:

**C 07 C 121/75**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 07 C 69/74

C 07 C 69/76

C 07 D 317/60

A 01 N 9/26

A 01 N 9/20

**DEUTSCHES PATENTAMT**



Document FP12

Appl. No. 10/584,403

**DE 27 09 264 A 1**

11

# Offenlegungsschrift

**27 09 264**

21

Aktenzeichen:

P 27 09 264.4

22

Anmeldetag:

3. 3. 77

43

Offenlegungstag:

7. 9. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Substituierte Phenoxybenzyloxycarbonylderivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide und Akarizide

71

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

72

Erfinder:

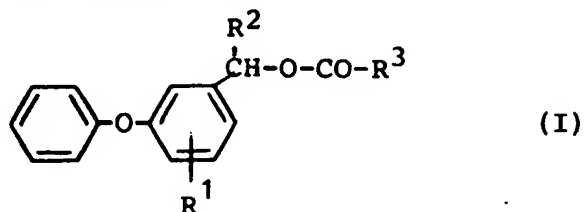
Fuchs, Rainer Alois, Dr., 5600 Wuppertal; Hammann, Ingeborg, Dr., 5000 Köln; Behrenz, Wolfgang, Dr., 5063 Overath; Stendel, Wilhelm, Dr., 5600 Wuppertal

**DE 27 09 264 A 1**

**BEST AVAILABLE COPY**

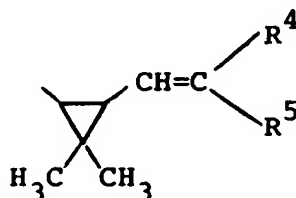
Patentansprüche

1. Substituierte Phenoxybenzyloxycarbonylderivate der allgemeinen Formel (I)



in welcher

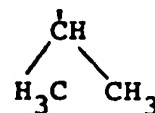
- $R^1$  für Fluor steht,  
 $R^2$  für Wasserstoff, Cyan oder Äthynyl steht und  
 $R^3$  für den Rest



wobei

$R^4$  und  $R^5$  gleich sind und für Chlor, Brom oder Methyl stehen

oder  $R^3$  steht für den Rest  $-CH-R^6$



wobei

$R^6$  für einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl,

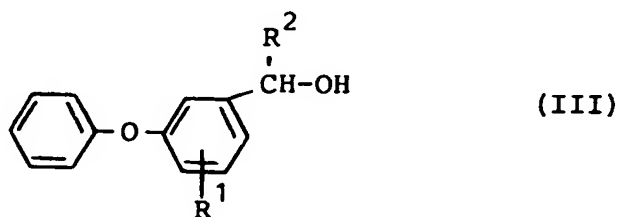
Alkylthio, Alkoxy mit jeweils 1 - 4 Kohlenstoffatomen, Nitro bzw. Methylendioxy substituierten Phenylring steht.

2. Verfahren zur Herstellung der substituierten Phenoxybenzyloxycarbonylderivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Carbonylhalogenide der allgemeinen Formel (II)



in welcher

$\text{R}^3$  die oben angegebene Bedeutung hat, und Hal für Halogen, vorzugsweise Chlor, steht, mit substituierten Phenoxybenzylalkoholen der allgemeinen Formel (III)



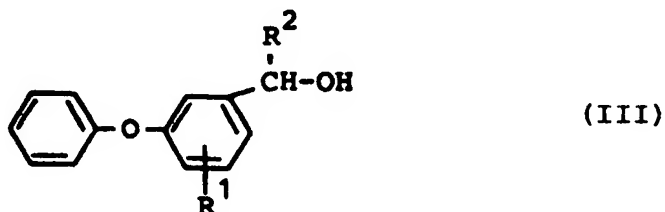
in welcher

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels umgesetzt.

. 3.

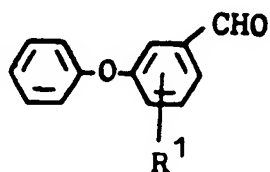
3. Insektizide und akarizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem substituierten Phenoxybenzyloxycarbonylderivat gemäß Anspruch 1.
4. Verwendung von substituierten Phenoxybenzyloxycarbonylderivate gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Insekten und/oder Acarinae.
5. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und/oder Acarinae, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Phenoxybenzyloxycarbonylderivate gemäß Anspruch 1 auf Insekten, Acarinae und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
6. Verfahren zur Herstellung insektizider und akarizider Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Phenoxybenzyloxycarbonylderivate gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und oberflächenaktiven Stoffen vermischt.
7. Phenoxybenzylalkohole der allgemeinen Formel (III)



in welcher

$R^1$  und  $R^2$  die oben angegebene Bedeutung haben.

8. Verfahren zur Herstellung der Phenoxybenzylalkohole der allgemeinen Formel (III) gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Phenoxybenzaldehyde der allgemeinen Formel (IV)



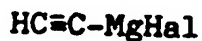
(IV)

in welcher

$R^1$  die oben angegebene Bedeutung hat,

- a) für den Fall, daß  $R^2$  für Wasserstoff steht, mit einem komplexen Metallhydrid in einem inerten Lösungsmittel reduziert,
- b) für den Fall, daß  $R^2$  für Cyan steht, mit einem Alkali-metallcyanid, z.B. Natrium- oder Kaliumcyanid, in Gegenwart einer Säure gegebenenfalls unter Zusatz eines Lösungsmittels umgesetzt oder
- c) für den Fall, daß  $R^2$  für Äthynyl steht,

mit einer Äthynylverbindung der Formel (V)



(V)

in welcher

· 5 ·

Hal für Halogen steht,

in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt.

Le A 17 869

- 45 -

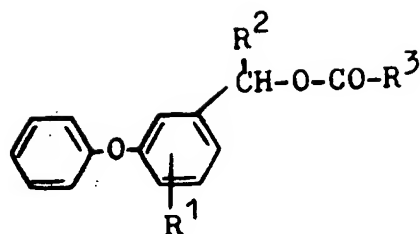
809836/0293

Substituierte Phenoxybenzyloxycarbonylderivate, Verfahren  
zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide  
und Akarizide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte Phenoxybenzyloxycarbonylderivate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide und Akarizide sowie neue Zwischenprodukte zur Herstellung dieser Wirkstoffe.

Es ist bereits bekannt, daß Phenoxybenzyl-acetate oder -carboxylate, wie z.B. 3'-Phenoxybenzyl- $\alpha$ -isopropyl-(3,4-dimethoxyphenyl)-acetat und 3'-[2-Fluor- bzw. 4-Fluorphenoxy]- $\alpha$ -cyano-benzy- [2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan]-carboxylat insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen (vergleiche Deutsche Offenlegungsschrift 2 335 347 und 2 547 534 und Belgische Patentschrift 801 946).

Es wurde nun gefunden, daß die neuen substituierten Phenoxybenzyloxycarbonylderivate der allgemeinen Formel (I)



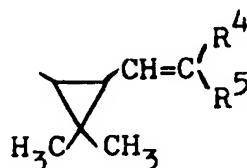
(I)

in welcher

$R^1$  für Fluor steht,

$R^2$  für Wasserstoff, Cyan oder Äthynyl steht und

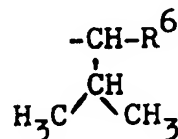
$R^3$  für den Rest



wobei

$R^4$  und  $R^5$  gleich sind und für Chlor, Brom oder Methyl stehen oder

$R^3$  steht für den Rest



wobei

$R^6$  für einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Alkylthio, Alkoxy mit jeweils 1 - 4 Kohlenstoffatomen, Nitro bzw. Methylendioxy substituierten Phenylring steht,

sich durch eine starke insektizide und akarizide Wirksamkeit auszeichnen.

Die allgemeine Formel (I) schließt dabei die verschiedenen möglichen Stereoisomeren, die optischen Isomeren und Mischungen dieser Komponenten ein.



Weiterhin wurde gefunden, daß die neuen substituierten Phenoxybenzyloxycarbonylderivate der Formel (I) erhalten werden, wenn man Carbonylhalogenide der allgemeinen Formel (II)

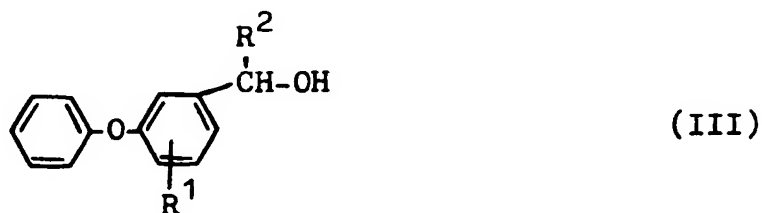


in welcher

$\text{R}^3$  die oben angegebene Bedeutung hat, und

Hal für Halogen, vorzugsweise Chlor, steht,

mit substituierten Phenoxybenzylalkoholen der allgemeinen Formel (III)



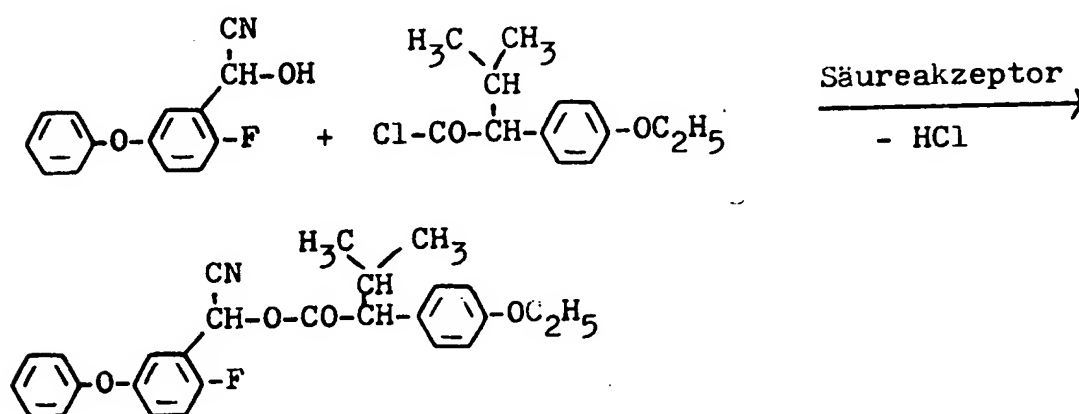
in welcher

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels umgesetzt.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen substituierten Phenoxybenzyloxycarbonylderivate eine bessere insektizide und akarizide Wirkung als die entsprechenden vorbekannten Produkte analoger Konstitution und gleicher Wirkungsrichtung. Die Produkte gemäß vorliegender Erfindung stellen somit eine echte Bereicherung der Technik dar.

Verwendet man beispielsweise 2-Fluor-5-phenoxy- $\mathcal{L}$ -cyanbenzylalkohol und  $\mathcal{L}$ -Isopropyl-4-äthoxyphenyllessigsäurechlorid als Ausgangsmaterialien, so kann der Reaktionsverlauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Die zu verwendenden Ausgangsstoffe sind durch die Formeln (II) und (III) eindeutig allgemein definiert. Vorzugsweise stehen darin jedoch

$R^1$  für Fluor,

$R^2$  für Wasserstoff oder Cyan und

$R^3$  für den 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlor- bzw. 2,2-dibrom- und 2,2-dimethyl-vinyl)-cyclopropanrest, für den  $\mathcal{L}$ -Isopropylbenzylrest, der gegebenenfalls im Ring ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methylendioxy, Methyloxy, Äthoxy, Methylthio, Äthylthio, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und/oder Nitro substituiert sein kann.

Die als Ausgangsprodukte zu verwendenden Carbonylhalogenide der allgemeinen Formel (II) sind bekannt und nach allgemein üblichen, in der Literatur beschriebenen Verfahren herstellbar (vergleiche z.B. Deutsche Offenlegungsschrift 2 365 555; 1 926 433 und 2 231 312).

Als Beispiele hierfür seien im einzelnen genannt:

2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-carbonsäurechlorid,  
2,2-Dimethyl-3-(2,2-dibromvinyl)-cyclopropan-carbonsäurechlorid,  
2,2-Dimethyl-3-(2,2-dimethylvinyl)-cyclopropan-carbonsäurechlorid,  
Isopropyl-phenylelessigsäurechlorid,  
Isopropyl-4-fluorphenylelessigsäurechlorid,  
Isopropyl-4-chlorphenylelessigsäurechlorid,  
Isopropyl-4-bromphenylelessigsäurechlorid,  
Isopropyl-4-methylphenylelessigsäurechlorid,  
Isopropyl-4-äthylphenylelessigsäurechlorid,  
Isopropyl-4-n-propylphenylelessigsäurechlorid,  
Isopropyl-4-iso-propylphenylelessigsäurechlorid,  
Isopropyl-4-methoxyphenylelessigsäurechlorid,  
Isopropyl-4-äthoxyphenylelessigsäurechlorid,  
Isopropyl-4-methylthiophenylelessigsäurechlorid,  
Isopropyl-4-äthylthiophenylelessigsäurechlorid,  
Isopropyl-4-nitrophenylelessigsäurechlorid,  
Isopropyl-3-fluorphenylelessigsäurechlorid,  
Isopropyl-3-bromphenylelessigsäurechlorid,  
Isopropyl-3-chlorphenylelessigsäurechlorid,  
Isopropyl-3-methylphenylelessigsäurechlorid,  
Isopropyl-3-äthylphenylelessigsäurechlorid,  
Isopropyl-3-methoxyphenylelessigsäurechlorid,  
Isopropyl-3-äthoxyphenylelessigsäurechlorid,  
Isopropyl-3-methylthiophenylelessigsäurechlorid,  
Isopropyl-3-äthylthiophenylelessigsäurechlorid,  
Isopropyl-3,4-methylenedioxyphenylelessigsäurechlorid.

Die weiterhin als Ausgangsverbindungen zu verwendenden Phenoxy-benzylalkohole der allgemeinen Formel (III) sind neu.

Sie werden erhalten, indem man Phenoxybenzaldehyde der allgemeinen Formel (IV)



in welcher

$R^1$  die oben angegebene Bedeutung hat,

- a) für den Fall, daß  $R^2$  für Wasserstoff steht, mit einem komplexen Metallhydrid in einem inerten Lösungsmittel reduziert,
- b) für den Fall, daß  $R^2$  für Cyan steht, mit einem Alkali-metallcyanid, z.B. Natrium- oder Kaliumcyanid, in Gegenwart einer Säure gegebenenfalls unter Zusatz eines Lösungsmittels umgesetzt oder
- c) für den Fall, daß  $R^2$  für Äthynyl steht,

mit einer Äthynylverbindung der Formel (V)



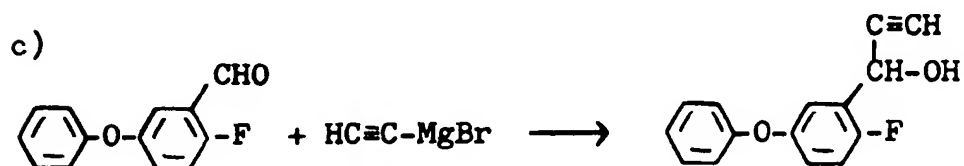
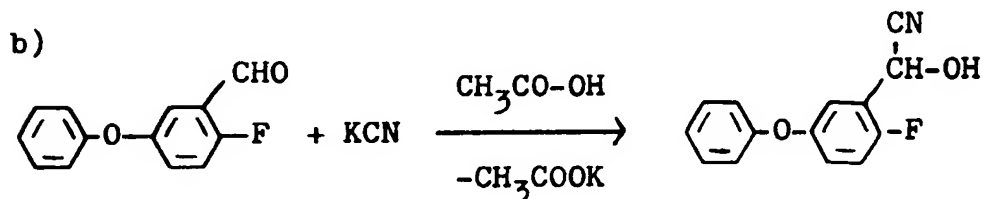
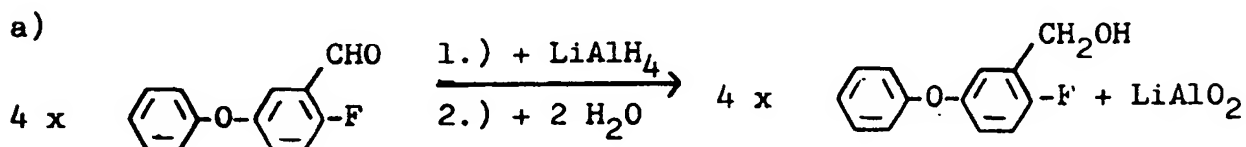
. 12.

in welcher

Hal für Halogen steht,

in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt.

Verwendet man beispielsweise nach der Verfahrensvariante a) 5-Phenoxy-2-fluor-benzaldehyd und Lithiumaluminiumhydrid, nach der Verfahrensvariante b) 5-Phenoxy-2-fluorbenzaldehyd und Kaliumcyanid und nach Verfahrensvariante c) 5-Phenoxy-2-fluorbenzaldehyd und Äthynylmagnesiumbromid als Ausgangsmaterialien, so kann der Reaktionsverlauf durch die folgenden Formelschemata wiedergegeben werden:



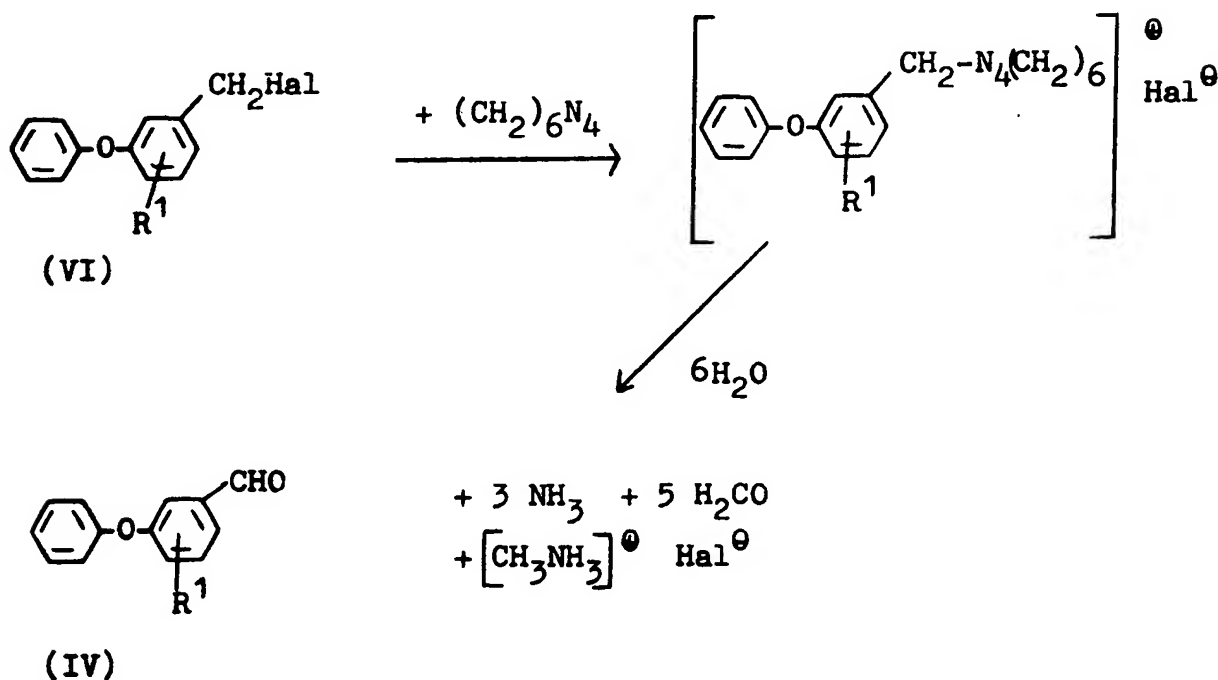
Die zu verwendenden Ausgangsstoffe sind durch die Formeln (IV) und (V) eindeutig definiert. Vorzugsweise stehen darin jedoch

$R^1$  für Fluor und

Hal für Brom.

Die Äthynylverbindungen der Formel (V) sind in der Literatur beschrieben, ebenso wie die Alkalicyanide und komplexen Metallhydride.

Die Phenoxy-benzaldehyde der Formel (IV) können nach allgemein üblichen Verfahren hergestellt werden und zwar, indem man z.B. die entsprechenden Phenoxybenzylhalogenide der allgemeinen Formel (VI), die nach üblichen Methoden aus den entsprechenden Phenoxytoluolen hergestellt werden, mit Hexamethylentetramin nach folgendem Schema umsetzt:



worin  $R^1$  die oben angegebene Bedeutung hat und Hal für Halogen steht.

Als Beispiele für die verfahrensgemäß umzusetzenden Phenoxybenzaldehyde seien im einzelnen genannt:

3-Phenoxy-4-fluor-benzaldehyd

5-Phenoxy-2-fluor-benzaldehyd

3-Fluor-5-phenoxy-benzaldehyd.

Die Varianten a) bis c) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Phenoxybenzylalkohole der allgemeinen Formel (III) werden bevorzugt unter Mitverwendung geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel durchgeführt.

Zur Durchführung der Variante a) eignen sich vorzugsweise Äther, wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, sowie Kohlenwasserstoffe wie Toluol und Benzin. Bei Verwendung von Natriumborhydrid als Reduktionsmittel können zusätzlich Wasser, Alkohole wie Methanol, Äthanol, Nitrile wie Acetonitril oder Propionitril verwendet werden. Zur Durchführung der Variante b) eignen sich vorzugsweise Wasser, Alkohole wie Methanol, Äthanol oder Äther wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran oder Nitrile wie Acetonitril. Für die Variante c) eignen sich vorzugsweise Äther wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan.

Als komplexe Metallhydride bei der Verfahrensvariante a) seien vorzugsweise Lithiumaluminium- und Natriumborhydrid genannt.

Als Säuren bei der Verfahrensvariante b) können anorganische Säuren, z.B. Salz- oder Schwefelsäure, oder organische Säuren, z.B. Essig- oder Ameisensäure, verwendet werden.

Die Reaktionstemperatur kann bei allen Verfahren innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei  $-10$  bis  $110^{\circ}\text{C}$ ;

bei Variante a) vorzugsweise bei  $0$  bis  $60^{\circ}\text{C}$ ,

bei Variante b) vorzugsweise bei  $-5$  bis  $20^{\circ}\text{C}$ ,

bei Variante c) vorzugsweise bei  $0$  bis  $80^{\circ}\text{C}$ .

Die Umsetzungen läßt man im allgemeinen bei Normaldruck ablaufen.

Zur Durchführung der Variante a) setzt man die Reaktionspartner vorzugsweise in äquimolaren Mengen ein. Ein Überschuß der einen oder anderen Komponente bringt keinen Vorteil. Bei der Variante b) wird das Cyanid in 100-150%igem Überschuß eingesetzt. Die Umsetzung wird bevorzugt in einem der oben angegebenen Lösungs- oder Verdünnungsmittel bei den angegebenen Temperaturen unter Rühren durchgeführt. Nach ein- bis mehrstündiger Reaktionsdauer meist bei erhöhter Temperatur wird die Reaktionsmischung nach allgemein üblichen Methoden aufgearbeitet.

Die neuen Verbindungen fallen in Form von Ölen an, die sich entweder destillieren lassen oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. durch längeres Erhitzen unter vermindertem Druck auf mäßig erhöhte Temperaturen von den letzten flüchtigen Anteilen befreit und auf diese Weise gereinigt werden. Zu ihrer Charakterisierung dient der Brechungsindex oder der Siedepunkt.

Als Beispiele für die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Phenoxybenzyloxycarbonylderivate der allgemeinen Formel (I) verwendbaren neuen Phenoxybenzylalkohole seien im einzelnen genannt:

3-Phenoxy-4-fluor-benzylalkohol  
5-Phenoxy-2-fluor-benzylalkohol  
3-Fluor-5-phenoxy-benzylalkohol



3-Phenoxy-4-fluor- $\text{L}$ -cyanbenzylalkohol  
5-Phenoxy-2-fluor- $\text{L}$ -cyanbenzylalkohol  
3-Fluor-5-phenoxy- $\text{L}$ -cyanbenzylalkohol  
3-Phenoxy-4-fluor- $\text{L}$ -äthynylbenzylalkohol  
5-Phenoxy-2-fluor- $\text{L}$ -äthynylbenzylalkohol.  
3-Fluor-5-phenoxy- $\text{L}$ -äthynylbenzylalkohol.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Phenoxybenzyloxycarbonyl-derivate können als Säureakzeptoren alle üblichen Säurebindemittel Verwendung finden. Besonders bewährt haben sich Alkalicarbonat und -alkoholate, wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kaliummethylat bzw. -äthylat, ferner aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, beispielsweise Triäthylamin, Trimethylamin, Dimethylanilin, Dimethylbenzylamin und Pyridin.

Die Reaktionstemperatur kann innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise bei 15 bis 40°C.

Die Umsetzung läßt man im allgemeinen bei Normaldruck ablaufen.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen wird bevorzugt unter Mitverwendung geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel durchgeführt. Als solche kommen praktisch alle inerten organischen Solventien infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische und aromatische, gegebenenfalls chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Benzin, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol, oder Äther, z.B. Diäthyl- und Dibutyläther, Dioxan, ferner Ketone, beispielsweise Aceton, Methyläthyl-, Methylisopropyl- und Methylisobutylketon, außerdem Nitrile, wie Aceto- und Propionitril.

Zur Durchführung des Verfahrens setzt man die Ausgangskomponenten vorzugsweise in äquimolaren Verhältnissen ein. Ein Überschuß der einen oder anderen Komponente bringt keine wesentlichen Vorteile. Die Reaktionskomponenten werden im allgemeinen in einem der angegebenen Lösungsmittel zusammengegeben und meist bei erhöhter Temperatur zur Vervollständigung der Reaktion eine oder mehrere Stunden gerührt. Anschließend gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser, trennt die organische Phase ab und wäscht diese mit Wasser nach. Nach dem Trocknen wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert.

Die neuen Verbindungen fallen in Form von Ölen an, die sich zum Teil nicht unzersetzt destillieren lassen, jedoch durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. durch längeres Erhitzen unter vermindertem Druck auf mäßig erhöhte Temperaturen von den letzten flüchtigen Anteilen befreit und auf diese Weise gereinigt werden. Zu ihrer Charakterisierung dient der Brechungsindex.

Wie bereits mehrfach erwähnt, zeichnen sich die erfindungsgemäßen substituierten Phenoxybenzyloxycarbonylderivate durch eine hervorragende insektizide und akarizide Wirksamkeit aus.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z. B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z. B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z. B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z. B. *Scutigera immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z. B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z. B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z. B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z. B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z. B. *Reticulitermes* spp..

Aus der Ordnung der Anoplura z. B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*,

*Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp..

Aus der Ordnung der Lepidoptera z. B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Manestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z. B. *Anobium punctatum*, *Rhizophorthera dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z. B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp.,

*Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomya hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp..

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp..

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp., *Trichodorus* spp..

Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen starke ektoparasitizide bzw. tickizide Eigenschaften auf, besonders gegen Zecken, die als tierische Ektoparasiten domestizierte Tiere, wie beispielsweise Rinder und Schafe befallen. Gleichzeitig haben die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine günstige Warmblütertoxizität. Sie eignen sich deshalb gut zur Bekämpfung von tierischen Ektoparasiten, speziell Zecken.

Als wirtschaftlich wichtige Ektoparasiten dieser Art, die besonders in tropischen und subtropischen Ländern eine große Rolle spielen, seien beispielsweise genannt: die australische

und südamerikanische einwertige Rinderzecke *Boophilus microplus*, die südafrikanische Rinderzecke *Boophilus decoloratus*, beide aus der Familie der Ixodidae, die afrikanischen mehrwertigen Rinder- und Schafzecken wie beispielsweise *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Amblyomma hebraeum*, *Hyalomma Aruncatum* sowie die südamerikanischen mehrwertigen Rinderzecken wie beispielsweise *Amblyomma cajennense* und *Amblyomma americanum*.

Im Laufe der Zeit sind in zahlreichen Gebieten solche Zecken gegen die als Bekämpfungsmittel bisher verwendeten Phosphorsäureester und Carbamate resistent geworden, so daß der Bekämpfungserfolg in vielen Gebieten in wachsendem Maße in Frage gestellt wird. Zur Sicherung einer wirtschaftlichen Viehhaltung in den Befallsgebieten besteht ein dringender Bedarf an Mitteln, mit denen alle Entwicklungsstadien, also Larven, Metalarven, Nymphen, Metanymphen und Adulti auch resistenter Stämme, beispielsweise des Genus *Boophilus*, sicher bekämpft werden können. In hohem Maße gegen die bisherigen Phosphorsäureester-Mittel resistent sind beispielsweise in Australien der Mackay-, der Mt-Alfort- und der Biarra-Stamm von *Boophilus microplus*.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe sind sowohl gegen die normalempfindlichen, als auch gegen die resistenten Stämme z.B. von *Boophilus*, gleich gut wirksam. Sie wirken in üblicher Applikation am Wirtstier direkt abtötend auf alle am Tier parasitierenden Formen, so daß der Entwicklungszyklus der Zecken in der parasitischen Phase auf dem Tier unterbrochen wird.

Die Ablage fertiler Eier und damit die Entwicklung und das Schlüpfen von Larven wird inhibiert.

Die Anwendung erfolgt beispielsweise im Dip (Bad), wobei die Wirkstoffe in der verschmutzten und dem mikobiellen Angriff ausgesetzten wäßrigen Dipflüssigkeit 6 Monate und länger beständig bleiben müssen. Weitere Anwendungsformen bestehen in Sprühen (Spray) und Gießen (pour on).

In allen Anwendungsformen besitzen die erfindungsgemäßen Verbindungen völlige Stabilität, d.h. ein Wirkungsabfall kann nach 6 Monaten nicht festgestellt werden.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Schäume, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Aerosole, Suspensions-Emulsionskonzentrate, Saatgutpuder, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä. sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in-

frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe: natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate: gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehle, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel: nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-polyglykol-Äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.



Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisen-oxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo-Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe erfolgt in Form ihrer handelsüblichen Formulierungen und/oder den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 100 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffe durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Beispiel A

Phaedon-Larven-Test

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid  
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykoläther

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

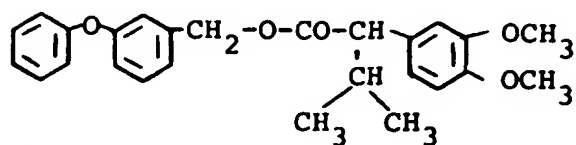
Mit der Wirkstoffzubereitung besprüht man Kohlblätter (*Brassica oleracea*) tropfnaß und besetzt sie mit Meerrettichblattkäfer-Larven (*Phaedon cochleariae*).

Nach den angegebenen Zeiten wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Käfer-Larven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen, Zeiten der Auswertung und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle A hervor:

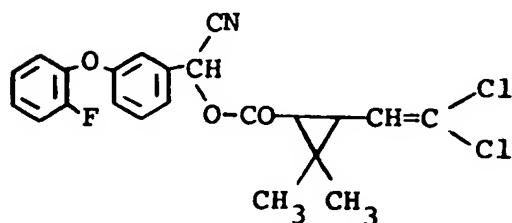
T a b e l l e A  
(pflanzenschädigende Insekten)  
Phaedon Larven-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen
------------	-----------------------------	---------------------------------



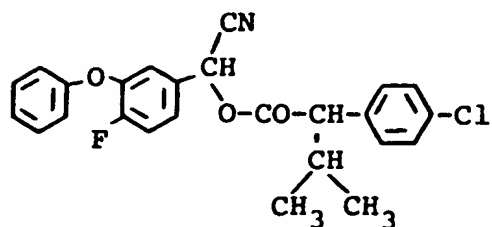
0,1	100
0,01	90
0,001	0

(bekannt)

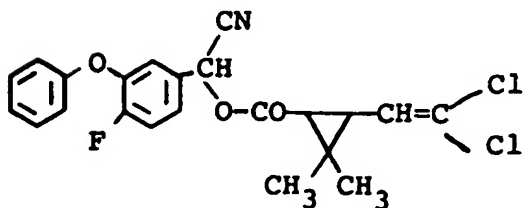


0,1	100
0,01	100
0,001	100
0,0001	0

(bekannt)



0,1	100
0,01	100
0,001	100
0,0001	100

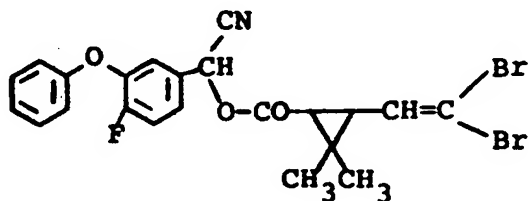


0,1	100
0,01	100
0,001	100
0,0001	100

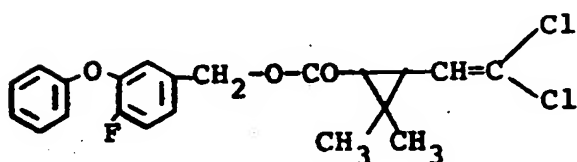
T a b e l l e    A (Fortsetzung)  
(pflanzenschädigende Insekten)  
Phaedon Larven Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungs- grad in % nach 3 Tagen
------------	----------------------------------	---

---



0,1	100
0,01	100
0,001	100
0,0001	90



0,1	100
0,01	100
0,001	100
0,0001	100

Beispiel B

## Tetranychus-Test (resistent)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid  
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

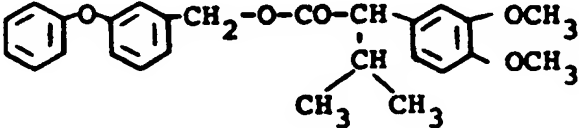
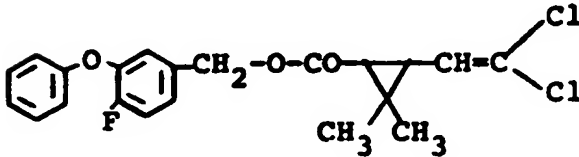
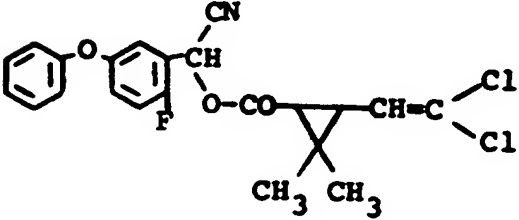
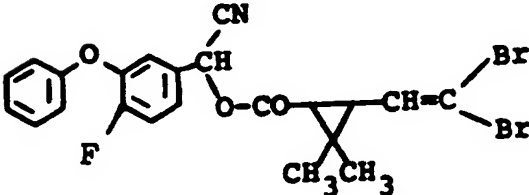
Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung werden Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, tropfnaß besprüht.

Nach den angegebenen Zeiten wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen, Auswertungszeiten und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle B hervor:

T a b e l l e   B  
(pflanzenschädigende Milben)  
Tetranychus-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 2 Tagen
 <p>(bekannt)</p>	0,1	20
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100

Beispiel C

LT<sub>100</sub>-Test für Dipteren

Testtiere: *Aedes aegypti*

Lösungsmittel: Aceton

2 Gewichtsteile Wirkstoff werden in 1000 Volumenteilen Lösungsmittel aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wird mit weiterem Lösungsmittel auf die gewünschten geringeren Konzentrationen verdünnt.

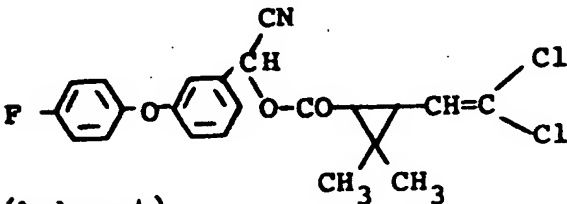
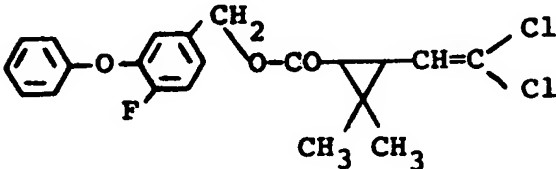
2,5 ml Wirkstofflösung werden in eine Petrischale pipettiert. Auf dem Boden der Petrischale befindet sich ein Filterpapier mit einem Durchmesser von etwa 9,5 cm. Die Petrischale bleibt so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstofflösung ist die Menge Wirkstoff pro m<sup>2</sup> Filterpapier verschieden hoch. Anschließend gibt man etwa 25 Testtiere in die Petrischale und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

Der Zustand der Testtiere wird laufend kontrolliert. Es wird diejenige Zeit ermittelt, welche für einen 100 %igen knock down-Effekt notwendig ist.

Testtiere, Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Zeiten, bei denen eine 100 %ige knock down-Wirkung vorliegt, gehen aus der nachfolgenden Tabelle C hervor:

T a b e l l e C

(LT<sub>100</sub>-Test für Dipteren)  
Aedes aegypti

Wirkstoffe	Wirkstoffkonz- zentration der Lösung in ‰	LT <sub>100</sub>
 <p>(bekannt)</p>	0,0002	3 <sup>h</sup> =0 ‰
	0,0002	3 <sup>h</sup> = 100 ‰



Beispiel D

Test mit parasitierenden Fliegenlarven

Emulgator: 80 Gewichtsteile Rhizinusölpolyglykoläther

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs mit der angegebenen Menge des Emulgators und verdünnt das so erhaltene Gemisch mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

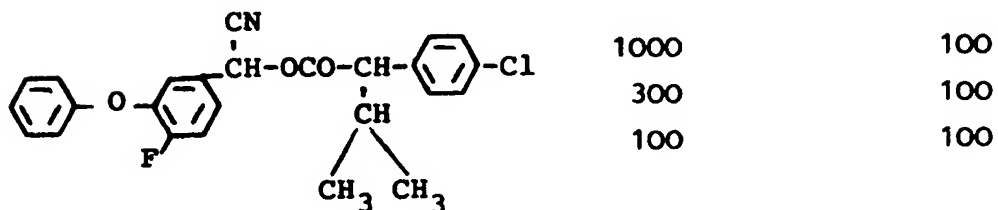
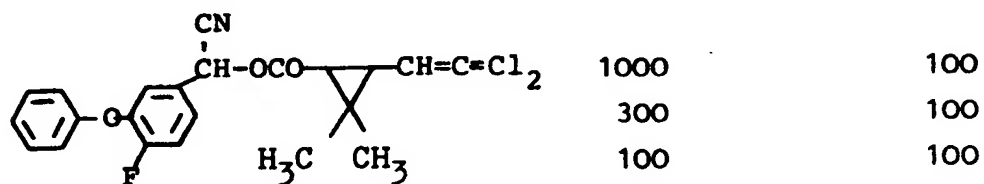
Etwa 20 Fliegenlarven (*Lucilia cuprina*) werden in ein mit Wattestopfen entsprechender Größe beschicktes Teströhrchen gebracht, welches ca. 3 ml einer 20 %igen Eigelbpulver-Suspension in Wasser enthält. Auf diese Eigelbpulver-Suspension werden 0,5 ml der Wirkstoffzubereitung gebracht. Nach 24 Stunden wird der Abtötungsgrad in % bestimmt. Dabei bedeuten 100 %, daß alle und 0 %, daß keine Larven abgetötet worden sind.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle D hervor:

T a b e l l e D

( Test mit parasitierenden Fliegenlarven )  
*Lucilia cuprina* (resistent)

Wirkstoff	Wirkstoffkon- zentration in ppm	abtötende Wir- kung in %
-----------	---------------------------------------	-----------------------------



Beispiel EZeckentest

Lösungsmittel: 35 Gewichtsteile Äthylenglykolmonomethyläther  
35 Gewichtsteile Nonylphenolpolykoläther

Zwecks Herstellung einer geeigneten Formulierung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Teilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Emulgator-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Emulsionskonzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

In diese Wirkstoffzubereitungen werden adulte, vollgesogene Zeckenweibchen der Arten *Boophilus microplus* (resistent) eine Minute lang getaucht. Nach dem Tauchen von je 10 weiblichen Exemplaren der verschiedenen Zeckenarten überführt man diese in Petrischalen, deren Boden mit einer entsprechend großen Filterscheibe belegt ist.

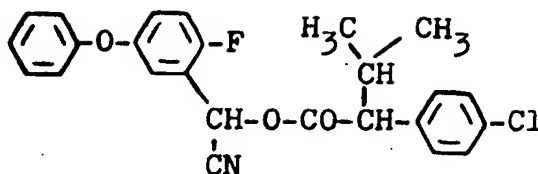
Nach 10 Tagen wird die Wirksamkeit der Wirkstoffzubereitung bestimmt durch Ermittlung der Hemmung der Eiablage gegenüber unbehandelten Kontrollzecken. Die Wirkung drückt man in Prozent aus, wobei 100 % bedeutet, daß keine Eier mehr abgelegt wurden und 0 % besagt, daß die Zecken Eier in normaler Menge ablegten.

Untersuchter Wirkstoff, geprüfte Konzentration, getestete Parasiten und erhaltene Befunde gehen aus der folgenden Tabelle 9 hervor.

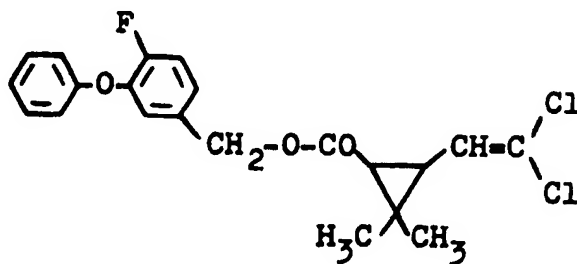
Tabelle E

## Zecken-Test

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in ppm	abtötende Wirkung in % Boophilus microplus res.
$  \begin{array}{c}  \text{CN} \\    \\  \text{CH} \\    \\  \text{O-CO-CH} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \\    \\  \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{F}  \end{array}  $	1000 1000	100 100
$  \begin{array}{c}  \text{CN} \\    \\  \text{CH} \\    \\  \text{O-CO} \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \diagdown \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}=\text{C}(\text{Cl})_2 \\    \\  \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{F}  \end{array}  $	10000 1000	100 100

HerstellungsbeispieleBeispiel 1:

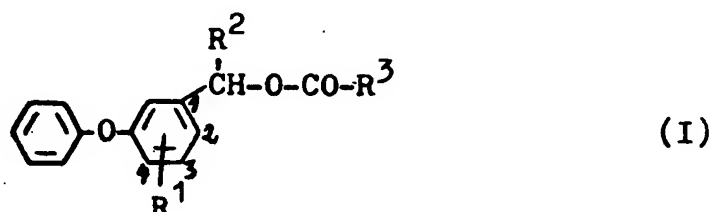
8 g (0,033 Mol) 2-Fluor-5-phenoxy- $\alpha$ -cyanbenzylalkohol und 7,6 g (0,033 Mol)  $\alpha$ -Isopropyl-4-chlorphenylessigsäurechlorid werden in 150 ml wasserfreiem Toluol gelöst und bei 25-30°C 2,64 g (0,033 Mol) Pyridin, gelöst in 50 ml Toluol, unter Rühren zugetropft. Anschließend wird weitere 3 Stunden bei 25°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 150 ml Wasser gegossen, die organische Phase abgetrennt und nochmals mit 100 ml Wasser gewaschen. Anschließend wird die Toluolphase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Letzte Lösungsmittelreste werden durch kurzes Andestillieren bei 60°C/1 Torr Badtemperatur entfernt. Man erhält 11,0 g (76,2 % der Theorie) 2'-Fluor-5'-phenoxy- $\alpha$ '-cyanbenzyl- $\alpha$ -isopropyl-4-chlorphenylacetat als gelbes Öl mit dem Brechungsindex  $n_D^{26}$ : 1,5473.

Beispiel 2:

2,18 g (0,01 Mol) 3-Phenoxy-4-fluor-benzylalkohol und 2,28 g (0,01 Mol) 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropanecarbonsäurechlorid werden in 100 ml wasserfreiem Toluol gelöst und unter Rühren 0,8 g (0,01 Mol) Pyridin, gelöst in 50 ml Toluol, bei 25-30°C zugetropft. Anschließend wird weitere 3

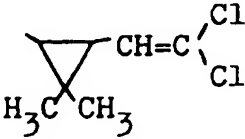
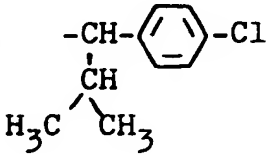
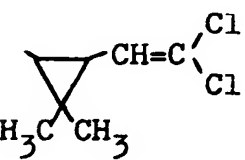
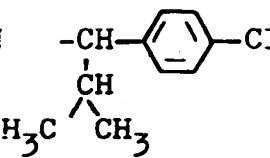
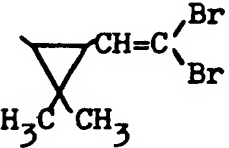
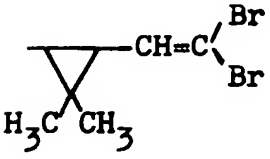
Stunden bei 25°C gerührt. Man gießt dann das Reaktionsgemisch in 150 ml Wasser, trennt die Toluolphase ab und wäscht sie nochmals mit 100 ml Wasser. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Toluol anschließend im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Letzte Lösungsmittelreste werden durch Andestillieren bei einer Badtemperatur von 60°C/1 Torr entfernt. Man erhält 3,5 g (85,6 % der Theorie) 3'-Phenoxy-4'-fluor-benzyl-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-carboxylat als gelbes Öl mit dem Brechungsindex  $n_D^{23}$ : 1,5548.

Analog einem der Beispiele 1 oder 2 können die Verbindungen der Formel

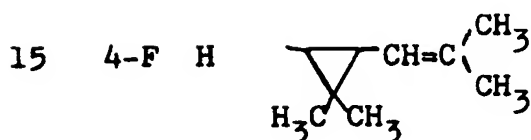
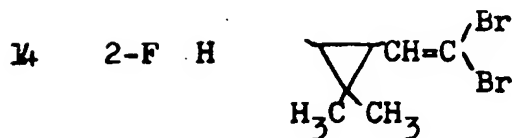
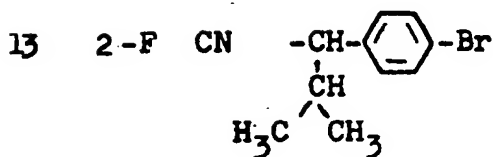
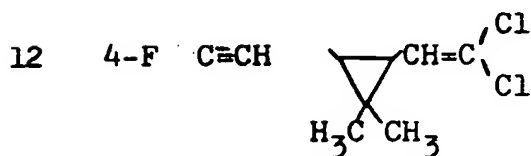
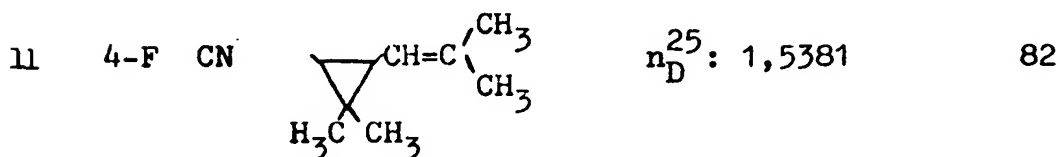
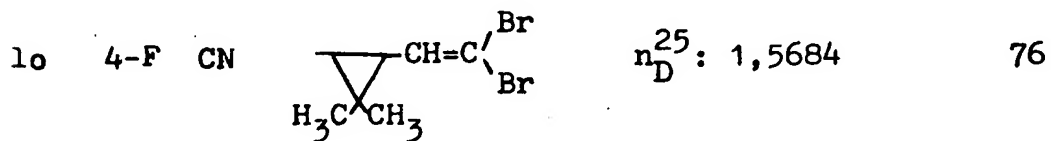


hergestellt werden:

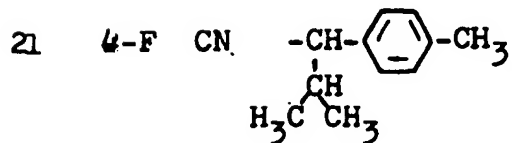
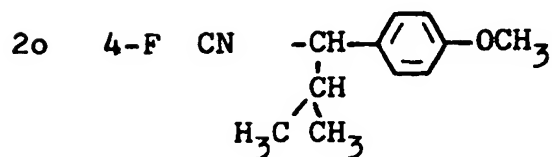
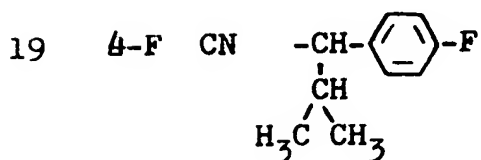
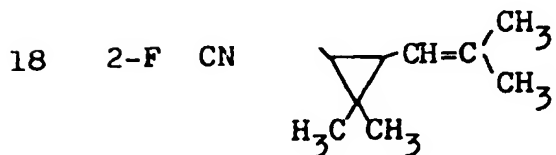
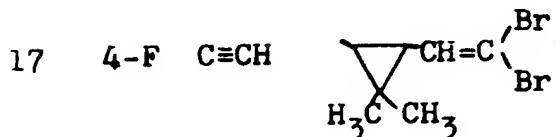
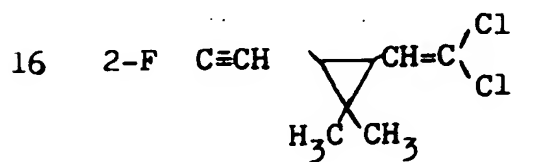
Bei- spiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Brechungs- index:	Ausbeute (% der Theorie)
3	2-F	CN		$n_D^{26}$ : 1,5435	71

Bei- spiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Brechungs- index:	Ausbeute (% der Theorie)
4	2-F	H		$n_D^{25}$ : 1,5555	68
5	4-F	H		$n_D^{25}$ : 1,5601	72
6	4-F	CN		$n_D^{23}$ : 1,5511	82
7	4-F	CN		$n_D^{23}$ : 1,5581	
8	4-F	CN		$n_D^{25}$ : 1,5684	82
9	4-F	H		$n_D^{25}$ : 1,5723	

Bei- spiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Brechungsindex	Ausbeute (% der Theorie)
----------------------	----------------	----------------	----------------	----------------	-----------------------------





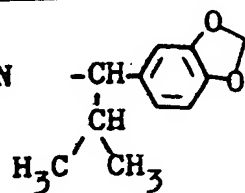
Bei-  
spiel  
Nr.R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>

Bei-  
spiel  
Nr.R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>

22

4-F

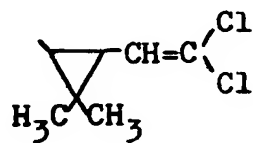
CN



23

3-F

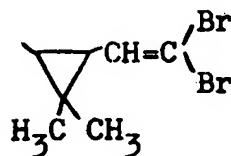
H



24

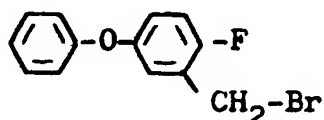
3-F

CN



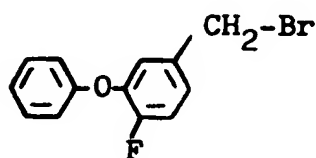
Die als Ausgangsverbindungen benötigten Phenoxybenzylalkohole können wie im folgenden beschrieben hergestellt werden:

a)



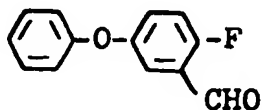
90 g (0,445 Mol) 2-Fluor-5-phenoxy-toluol werden in 300 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und zusammen mit 79,3 g N-Bromsuccinimid am Rückfluß erhitzt. Nach Erreichen von 70°C werden 5 g Azodiisobuttersäurenitril zugesetzt, nach ca. 10-20 Minuten setzt die Reaktion unter Wärmeentwicklung ein und nach Abklingen der exothermen Reaktion wird noch 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsansatz wird dann auf 10°C abgekühlt, das Succinimid abgesaugt und der Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum abdestilliert. Das verbleibende Öl wird bei 142-148°C/2 Torr destilliert. Man erhält in 56%iger Ausbeute 2-Fluor-5-phenoxy-benzylbromid.

Analog kann dargestellt werden:



Kochpunkt 140-146°C/1 Torr  
Ausbeute: 58% der Theorie

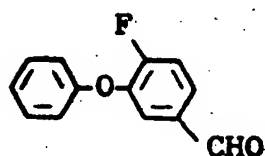
b)



48 g (0,17 Mol) 2-Fluor-5-phenoxy-benzylbromid und 47,8 g Hexamethylenetetramin in 250 ml Methylenchlorid werden 3 Stunden

am Rückfluß erhitzt, anschließend wird auf  $5-10^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Dieser wird mit 100 ml Methylenchlorid gewaschen, trocken gesaugt und dann in 100 ml 50%iger wässriger Essigsäure 5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Danach fügt man 25 ml konzentrierte Salzsäure hinzu, erhitzt nochmals 30 Minuten am Rückfluß und kühlt anschließend auf  $10-20^{\circ}\text{C}$  ab. Das Reaktionsgemisch wird mit 200 ml Wasser versetzt und zweimal mit je 150 ml Äther extrahiert und die vereinigten Ätherphasen anschließend mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wird im Vakuum abdestilliert. Man erhält in 42%iger Ausbeute 2-Fluor-5-phenoxy-benzaldehyd mit dem Siedepunkt von  $130-138^{\circ}\text{C}/1$  Torr.

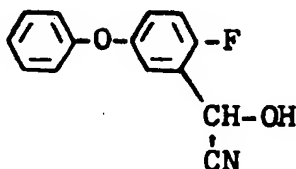
Analog läßt sich darstellen:



Kochpunkt  $132-135^{\circ}\text{C}/2$  Torr

Ausbeute: 62% der Theorie

c<sub>1</sub>)



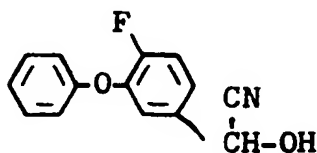
21,6 g (0,1 Mol) 2-Fluor-5-phenoxy-benzaldehyd werden in 25 ml Eisessig gelöst und bei  $5^{\circ}\text{C}$  unter Rühren 10,2 g Natriumcyanid, gelöst in 25 ml Wasser, zugetropft. Anschließend wird 8 Stunden bei  $20^{\circ}\text{C}$  gerührt, das Reaktionsgemisch in 100 ml Wasser gegossen, mit 200 ml Äther extrahiert und die Ätherphase abgetrennt. Zum Entfernen des Eisessigs wird die Äther-

. 44.

2709264

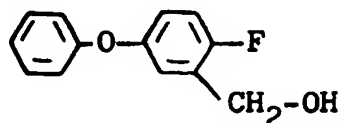
phase mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung gewaschen und dann über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum erhält man in 85%iger Ausbeute 2-Fluor-5-phenoxy- $\beta$ -cyanbenzylalkohol mit dem Brechungsindex  $n_D^{23}$ : 1,5657.

Analog läßt sich darstellen:



Brechungsindex:  $n_D^{21}$ : 1,5589  
Ausbeute: 87% der Theorie

c<sub>2</sub>)

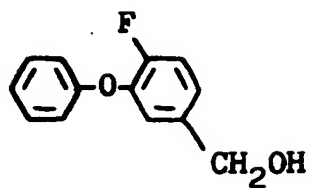


Zu 3,8 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml wasserfreiem Äther werden in der Siedehitze 54 g (0,25 Mol) 2-Fluor-5-phenoxybenzaldehyd, gelöst in 50 ml trockenem Äther, unter gutem Rühren zugetropft. Anschließend wird 10 Stunden bei 22°C nachgerührt, der Reaktionsansatz dann auf 0°C abgekühlt und unter Rühren solange Eiswasser zugetropft, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten ist. Der entstandene Niederschlag wird durch Zusatz von 10% Schwefelsäure gelöst und anschließend das Reaktionsgemisch 2 mal mit je 100 ml Äther extrahiert. Die Ätherphasen werden abgetrennt, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum erhält man in 90%iger Ausbeute 2-Fluor-5-phenoxybenzylalkohol mit dem Siedepunkt 161-165°C/4 Torr.

.45-

2709264

Analog läßt sich darstellen:



Schmelzpunkt 43°C

Ausbeute: 92% der Theorie

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**